

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-249220

(43)Date of publication of application : 05.09.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01B 31/04

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2003-004815

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 14.05.1993

(72)Inventor : KURIYAMA KAZUYA
YOSHIHISA HIROYOSHI
OKANISHI HITOSHI

(30)Priority

Priority number : 04148518
04358370

Priority date : 15.05.1992
24.12.1992

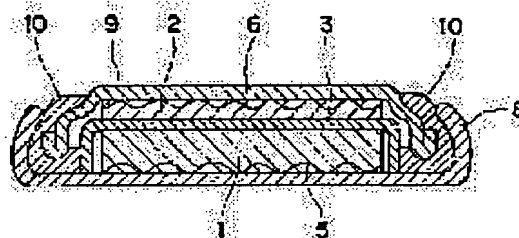
Priority country : JP
JP

(54) SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery which is superior in cycle characteristics and self-discharge characteristics, and which has a high energy density.

SOLUTION: In the secondary battery provided with a negative electrode in which a carbonaceous material to store/release lithium is used, the content of iron component, calcium component, aluminum component, magnesium component, and titanium component which are impurities in the carbonaceous material is all controlled at 1 wt.% or less.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3518543

[Date of registration]

06.02.2004

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-249220
(P2003-249220A)

(43) 公開日 平成15年9月5日(2003.9.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 1 4 6
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 B 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2003-4815(P2003-4815)
(62) 分割の表示 特願平5-520059の分割
(22) 出願日 平成5年5月14日(1993.5.14)

(31) 優先権主張番号 特願平4-148518
(32) 優先日 平成4年5月15日(1992.5.15)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願平4-358370
(32) 優先日 平成4年12月24日(1992.12.24)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006688
株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号
(72) 発明者 栗山 和哉
大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内
(72) 発明者 吉久 洋悦
大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内
(74) 代理人 100062144
弁理士 青山 葆 (外2名)

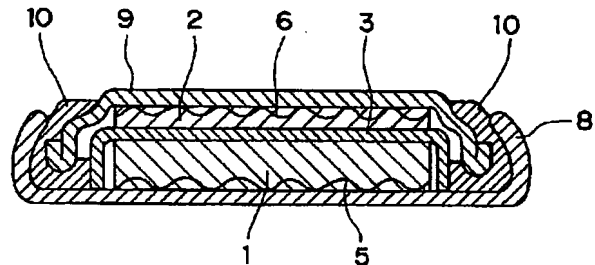
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性、自己放電特性に優れ、エネルギー密度が高い二次電池を提供すること。

【解決手段】 リチウムを吸蔵・放出する炭素質材料を用いた負極を備えた二次電池において、炭素質材料中の不純物である鉄成分、カルシウム成分、アルミニウム成分、マグネシウム成分、及びチタン成分がいずれも1重量%以下に制御されていることを特徴とするものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵・放出する炭素質材料を用いた負極を備えた二次電池において、炭素質材料中の不純物である鉄成分、カルシウム成分、アルミニウム成分、マグネシウム成分、及びチタン成分がいずれも1重量%以下に制御されていることを特徴とする二次電池。

【請求項2】 上記炭素質材料は、X線回折による格子面間隔(d002)が3.40Å以下であり、且つa軸方向の結晶子の大きさ(La)及びc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が共に200Å以上である請求項1記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水溶媒系の電解質を用いた二次電池、特にリチウム二次電池において、その負極を改良したものに關する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化に伴い、電池の高密度化が要求されており、この要求に応えるべく、種々の新しい二次電池の提案がなされている。その一つに、リチウムを用いた非水電解質電池があり、実用化に向けての研究が行なわれている。

【0003】しかしながら、非水電解質電池の実用化に際しては、負極に金属リチウムを用いることに伴う次のような欠点が特に問題となってきた。即ち、(1)サイクル寿命が短いこと、(2)急速充電性が劣ること、等である。これらは、いずれも、金属リチウム自身に起因するものであり、充放電の繰り返しに伴うリチウム負極の形態変化、デンドライトの形成、リチウムの不働態化等が原因とされている。

【0004】上記問題を解決する一手法として、負極として、リチウムを単体で用いるのではなく炭素質材料にドーピングさせて用いることが提案されている。これは、リチウムの炭素層間化合物が電気化学的に容易に形成できることを利用したものである。例えば、炭素質材料からなる負極を用い、非水電解液中で充電を行なうと、電解液中のリチウムは電気化学的に負極の炭素の層間にドーピングされ、放電時はリチウムが炭素層間から脱ドーピングされる。

【0005】ところで、炭素質材料の単位重量当りの電気量は、リチウムのドーピング量によって決まる。従って、電池の充放電容量を大きくするためには、炭素質材料へのリチウムのドーピング量をできるだけ大きくすることが望ましい。

【0006】従来、この種の電池の負極に用いられている炭素質材料としては、例えば、特許文献1に示されるような、有機材料を炭素化して得られる炭素質材料が知られている。しかしながら、これまで知られている炭素質材料では、リチウムのドーピング量が不十分であるために、理論値の半分程度の電気量しか示さないのが実状で

あった。

【0007】また、例えば、コークス、炭化水素、又は高分子材料を炭素化して得られた擬黒鉛構造を有する炭素質材料であって、X線回折による格子面間隔(d002)が3.40Åより大きく、a軸方向の結晶子の大きさ(La)及びc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が共に200Å未満である材料を、負極に用い、これに、リチウムを吸蔵・放出させて負極を構成する方法が提案されている。しかしながら、このような、ある程度の乱層構造を有した擬黒鉛材料を、負極に用いた場合、次のような問題があった。即ち、(1)原料等に不純物として含まれている鉄成分、カルシウム成分、アルミニウム成分、マグネシウム成分、チタン成分等がリチウムと反応するために、保存中の容量低下が大きい、(2)リチウムの吸蔵・放出量が100~150mAh/gと小さい。

【0008】このように、炭素質材料を用いた負極は、本来期待されている性能が、実用的観点からは、未だに実現されていないのが現状である。

【0009】また、炭素質材料を用いた負極を備えた非水電解質二次電池としては、特許文献2、3に記載のものが知られている。前者は、コークス等にリチウム等のアルカリ金属をドーピングさせて構成された負極を備えたものであり、後者は、熱分解ポリマーであるポリアセニにリチウム等のアルカリ金属をドーピングさせて構成された負極を備えたものである。このような二次電池は、アルカリ金属イオンのドーピング現象を利用したものであり、充放電を繰り返してもリチウム負極のようなデンドライトの生成はないので、充放電サイクル性能の優れた電池となり得るものである。

【0010】しかしながら、このような二次電池では、ドーピングしたリチウム等のアルカリ金属が充放電サイクルの初期に消耗されるため、正極中のリチウムを過剰にして、消耗されるリチウムを補い得るようにしていた。このため、正極の体積が増大し、単位体積当りの二次電池のエネルギー密度が低下してしまうという問題があった。また、金属リチウムを負極に用いた電池に比して、放置中の自己放電が大きく、貯蔵による容量低下が大きいという問題があった。

【0011】

【特許文献1】特開昭62-268058号公報

【特許文献2】特開昭62-90863号公報

【特許文献3】特開昭58-209864号公報

【特許文献4】特開平4-184862号公報

【特許文献5】特開平4-206259号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、サイクル特性、自己放電特性に優れ、エネルギー密度が高い二次電池を提供することを目的としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の二次電池は、リチウムを吸蔵・放出する炭素質材料を用いた負極を備えた二次電池において、炭素質材料中の不純物である鉄成分、カルシウム成分、アルミニウム成分、マグネシウム成分、及びチタン成分がいずれも1重量%以下に制御されていることを特徴とするものである。不純物である各成分としては、例えば、 Fe_2O_3 、 CaO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 などがある。

【0014】不純物である鉄成分、カルシウム成分、アルミニウム成分、マグネシウム成分、及びチタン成分は、吸蔵・放出されるリチウムと反応するため、これらの不純物を有する炭素質材料を負極に用いると、保存中に電池の自己放電が生じる。本発明では、これらの不純物濃度を低くしているため、自己放電が抑制され、電池の保存特性が向上する。特に、不純物濃度をいずれも1重量%以下に制御しているため、自己放電の抑制効果は大きい。

【0015】本発明においては、上記炭素質材料として、X線回折による格子面間隔($d002$)が 3.40Å 以下であり、且つa軸方向の結晶子の大きさ(La)及びc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が共に 200Å 以上であるものを用いるのが好ましい。(d002)が 3.40Å より大きく、(La)及び(Lc)が共に 200Å より小さいと、リチウムの吸蔵・放出量は $100\sim150\text{mAh/g}$ と小さくなり、高エネルギー密度化が図れない。しかし、(d002)が 3.40Å 以下であり、(La)及び(Lc)が共に 200Å 以上であると、リチウムの吸蔵・放出量は 200mAh/g 以上となり、高エネルギー密度化が図れることとなる。このような炭素質材料の例としては、特に限定するものではないが、例えば、①黒鉛、②石炭又は石油などのピッチを原料とした繊維、③メソカーボンマイクロビーズなどに熱処理を施して黒鉛化したもの、などが挙げられる。

【0016】

【発明の実施の形態】(実施例1)図1は本実施例のリチウム二次電池を示す模式図である。図において、1は正極、2は負極、3はセパレータ、5は正極集電体、6は負極集電体、8は正極外装体、9は負極外装体、10は絶縁パッキングである。正極1は、活物質であるLi*

* CoO_2 と、導電剤であるカーボンブラックと、結着剤であるフッ素系樹脂とを混合してなるものであり、アルミニウムネットからなる正極集電体5に圧着されている。負極2は、炭素質材料の粉末と、結着剤であるポリフッ化ビニリデンとを混合してなるものであり、ニッケルネットからなる負極集電体6に圧着されている。セパレータ3は、ポリプロピレンの微孔膜でできている。電解液は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒に LiPF_6 を溶解してなるものである。

10 【0017】負極2に用いる炭素質材料は、天然黒鉛を平均粒径 $10\mu\text{m}$ に粉碎した後、酸処理したものである。この炭素質材料中の不純物である鉄成分、カルシウム成分、アルミニウム成分、マグネシウム成分、及びチタン成分はそれぞれ0.5、0.3、0.3、0.2、及び0.2重量%であった。また、この炭素質材料をX線回折法により分析したところ、格子面間隔($d002$)が 3.35Å 、a軸方向の結晶子の大きさ(La)及びc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が共に 1000Å 以上であった。本実施例の電池を電池C1とする。

20 【0018】(比較例1~6)負極2に用いる炭素質材料を異なるものとした以外は、実施例1と同様に行なって、比較例1~6の電池Z1~Z6を作製した。

【0019】即ち、各電池Z1~Z6の負極2の炭素質材料としては、天然黒鉛を平均粒径 $10\mu\text{m}$ に粉碎したものを、実施例1のような酸処理を行なうことなく、そのまま用いた。これらの炭素質材料をX線回折法により分析したところ、格子面間隔($d002$)が 3.35Å 、a軸方向の結晶子の大きさ(La)及びc軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が共に 1000Å 以上であった。なお、炭素質材料中の不純物である鉄成分、カルシウム成分、アルミニウム成分、マグネシウム成分、及びチタン成分は、表1に示すように、各電池Z1~Z6毎に異なっている。即ち、電池Z1~Z5では、不純物である5成分の内、1成分のみが1重量%を越えて含まれており、電池Z6では、5成分全てが1重量%を越えて含まれている。

【0020】

【表1】

成分 (重量%)	電池					
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
Fe	2.0	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0
Ca	0.3	2.0	0.3	0.3	0.3	2.0
Al	0.3	0.3	2.0	0.3	0.3	2.0
Mg	0.2	0.2	0.2	2.0	0.2	2.0
Ti	0.2	0.2	0.2	0.2	2.0	2.0

【0021】こうして得られた実施例1の電池C1及び比較例1~6の電池Z1~Z6の初期容量を求めて比較した。試験条件は、次の通りとした。即ち、充電は定電流定電圧充電であり、定電流の電流密度は 1.0mA/cm^2 、終止電圧は 4.2V 、定電圧充電電圧は 4.2

V、充電時間は5時間とし、放電は定電流放電であり、電流密度は 1.0mA/cm^2 、終止電圧は 3.0V とした。電池C1及び電池Z1~Z6の初期容量は、いずれも 18mAh であった。

50 【0022】また、電池C1及び電池Z1~Z6の保存

特性を求めて比較した。試験条件は、上記初期容量を求める場合の試験条件と同じ条件の充放電を10回繰り返した後、同じ条件で充電し、60℃で保存して、電池の放電容量を測定することとした。この結果、30日経過後の容量残存率は、電池C1では95%であったのに対し、電池Z1、Z2、Z3、Z4、Z5、及びZ6ではそれぞれ65、63、61、63、60、及び50%であった。このように、不純物である鉄成分、カルシウム成分、アルミニウム成分、マグネシウム成分、及びチタン成分のいずれもが、1重量%以下に抑制された実施例1の電池C1は、保存特性が優れている。

【0023】[不純物の含有量の検討] 負極2に用いる炭素質材料中の不純物である鉄成分、カルシウム成分、アルミニウム成分、マグネシウム成分、及びチタン成分の濃度と電池の自己放電率との関係を調べた。

【0024】図2は、炭素質材料中のカルシウム成分、アルミニウム成分、マグネシウム成分、及びチタン成分の濃度をそれぞれ0.2、0.2、0.1、及び0.1重量%とした場合の、鉄成分の濃度と電池の自己放電率との関係を示し、図3は、炭素質材料中の鉄成分、アルミニウム成分、マグネシウム成分、及びチタン成分の濃度をそれぞれ0.3、0.2、0.1、及び0.1重量%とした場合の、カルシウム成分の濃度と電池の自己放電率との関係を示し、図4は、炭素質材料中の鉄成分、カルシウム成分、マグネシウム成分、及びチタン成分の濃度をそれぞれ0.3、0.2、0.1、及び0.1重量%とした場合の、アルミニウム成分の濃度と電池の自己放電率との関係を示し、図5は、炭素質材料中の鉄成分、カルシウム成分、アルミニウム成分、及びチタン成分の濃度をそれぞれ0.3、0.2、0.2、及び0.1重量%とした場合の、マグネシウム成分の濃度と電池の自己放電率との関係を示し、図6は、炭素質材料中の鉄成分、カルシウム成分、アルミニウム成分、及びチタン成分の濃度をそれぞれ0.3、0.2、0.2、及び0.1重量%とした場合の、チタン成分の濃度と電池の自己放電率との関係を示している。これらの図からわかるように、一つの不純物の濃度が1重量%を越え

ると、自己放電率は極端に大きくなっている。従っ *

*て、不純物である鉄成分、カルシウム成分、アルミニウム成分、マグネシウム成分、及びチタン成分の濃度をいずれも1重量%以下とするのが、電池の保存特性上好ましい。

【0025】(実施例2) 負極2に用いる炭素質材料を異なるものとした以外は、実施例1と同様に行なって、本実施例の電池C2を作製した。

【0026】即ち、負極2に用いる炭素質材料は、異方性の石炭ピッチをアルゴン雰囲気中にて2500℃の温度で焼成し、平均粒径10μmに粉砕した後、酸処理したものである。この炭素質材料中の不純物である鉄成分、カルシウム成分、アルミニウム成分、マグネシウム成分、及びチタン成分はそれぞれ0.3、0.2、0.2、0.1、及び0.1重量%であった。また、この炭素質材料をX線回折法により分析したところ、格子面間隔(d002)が3.38Å、a軸方向の結晶子の大きさ(La)が250Å、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が200Åであった。

【0027】(比較例7~12) 負極2に用いる炭素質材料を異なるものとした以外は、実施例2と同様に行なって、比較例7~12の電池Z7~Z12を作製した。

【0028】即ち、各電池Z7~Z12の負極2の炭素質材料としては、異方性の石炭ピッチをアルゴン雰囲気中にて2500℃の温度で焼成し、平均粒径10μmに粉砕したものを、実施例2のような酸処理を行なうことなく、そのまま用いた。これらの炭素質材料をX線回折法により分析したところ、格子面間隔(d002)が3.38Å、a軸方向の結晶子の大きさ(La)が250Å、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が200Å以上であった。なお、炭素質材料中の不純物である鉄成分、カルシウム成分、アルミニウム成分、マグネシウム成分、及びチタン成分は、表2に示すように、各電池Z7~Z12毎に異なっている。即ち、電池Z7~Z11では、不純物である5成分の内、1成分のみが1重量%を越えて含まれており、電池Z12では、5成分全てが1重量%を越えて含まれている。

【0029】

【表2】

成分 (重量%)	電池					
	Z7	Z8	Z9	Z10	Z11	Z12
Fe	2.0	0.3	0.3	0.3	0.3	2.0
Ca	0.2	2.0	0.2	0.2	0.2	2.0
Al	0.2	0.2	2.0	0.2	0.2	2.0
Mg	0.1	0.1	0.1	2.0	0.1	2.0
Ti	0.1	0.1	0.1	0.1	2.0	2.0

【0030】こうして得られた実施例2の電池C2及び比較例7~12の電池Z7~Z12の初期容量を求めて比較した。試験条件は、電池C1及び電池Z1~Z6の場合と同じである。電池C2及び電池Z7~Z12の初期容量は、いずれも16mAhであった。

【0031】また、電池C2及び電池Z7~Z12の保

存特性を求めて比較した。試験条件は、電池C1及び電池Z1~Z6の場合と同じである。この結果、30日経過後の容量保存率は、電池C2では95%であったのに対し、電池Z7、Z8、Z9、Z10、Z11、及びZ12ではそれぞれ68、65、61、64、60、及び51%であった。このように、不純物である鉄成分、カ

ルシウム成分、アルミニウム成分、マグネシウム成分、及びチタン成分のいずれもが、1重量%以下に抑制された実施例2の電池C2は、保存特性が優れている。

【0032】(実施例3)負極2に用いる炭素質材料を異なるものとした以外は、実施例1と同様に行なって、本実施例の電池C3を作製した。

【0033】即ち、負極2に用いる炭素質材料は、異方性の石炭ピッチをアルゴン雰囲気中にて1400℃の温度で焼成し、平均粒径10μmに粉碎した後、酸処理したものである。この炭素質材料中の不純物である鉄成分、カルシウム成分、アルミニウム成分、マグネシウム成分、及びチタン成分はそれぞれ0.3、0.2、0.2、0.1、及び0.1重量%であった。また、この炭素質材料をX線回折法により分析したところ、格子面間隔(d002)が3.45Å、a軸方向の結晶子の大きさ(La)が34Å、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が20Åであった。

【0034】(比較例13~18)負極2に用いる炭素質材料を異なるものとした以外は、実施例1と同様に行な

* なって、比較例13~18の電池Z13~Z18を作製した。

【0035】即ち、各電池Z13~Z18の負極2の炭素質材料としては、異方性の石炭ピッチをアルゴン雰囲気中にて1400℃の温度で焼成し、平均粒径10μmに粉碎したものを、実施例2のような酸処理を行なうことなく、そのまま用いた。これらの炭素質材料をX線回折法により分析したところ、格子面間隔(d002)が3.45Å、a軸方向の結晶子の大きさ(La)が34Å、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)が20Åであった。なお、炭素質材料中の不純物である鉄成分、カルシウム成分、アルミニウム成分、マグネシウム成分、及びチタン成分は、表3に示すように、各電池Z13~Z18毎に異なっている。即ち、電池Z13~Z17では、不純物である5成分の内、1成分のみが1重量%を越えて含まれており、電池Z18では、5成分全てが1重量%を越えて含まれている。

【0036】

【表3】

成分 (重量%)	電池					
	Z13	Z14	Z15	Z16	Z17	Z18
Fe	2.0	0.3	0.3	0.3	0.3	2.0
Ca	0.2	2.0	0.2	0.2	0.2	2.0
Al	0.2	0.2	2.0	0.2	0.2	2.0
Mg	0.1	0.1	0.1	2.0	0.1	2.0
Ti	0.1	0.1	0.1	0.1	2.0	2.0

【0037】こうして得られた実施例3の電池C3及び比較例13~18の電池Z13~Z18の初期容量を求めて、実施例2の電池C2と比較した。試験条件は、電池Z1~Z6の場合と同じである。初期容量は、電池C2では16mAhであったのに対し、電池C3及び電池Z13~Z18はいずれも10mAhであった。実施例2の電池C2が容量面において優れていることがわかる。

【0038】また、電池Z13~Z18の保存特性を求めて、実施例2の電池C2と比較した。試験条件は、電池Z1~Z6の場合と同じである。この結果、30日経過後の容量保存率は、電池C2では95%であったのに対し、電池Z13、Z14、Z15、Z16、Z17、及びZ18ではそれぞれ68、65、61、64、60、及び51%であった。このように、不純物である鉄成分、カルシウム成分、アルミニウム成分、マグネシウム成分、及びチタン成分のいずれもが、1重量%以下に抑制された実施例2の電池C2は、保存特性が優れている。

【0039】以上のように、本発明の二次電池である実施例1~3の電池C1~C3は、特に保存特性が優れた

ものであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1~3及び比較例1~18の各二次電池を示す模式図である。

【図2】 実施例1~3に係る二次電池において、不純物である鉄成分の濃度に対する自己放電率の変化を示す図である。

【図3】 実施例1~3に係る二次電池において、不純物であるカルシウム成分の濃度に対する自己放電率の変化を示す図である。

【図4】 実施例1~3に係る二次電池において、不純物であるアルミニウム成分の濃度に対する自己放電率の変化を示す図である。

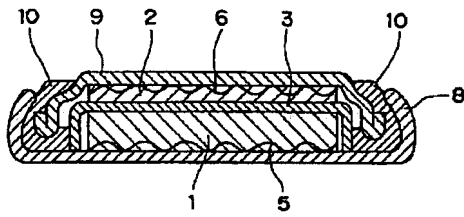
【図5】 実施例1~3に係る二次電池において、不純物であるマグネシウム成分の濃度に対する自己放電率の変化を示す図である。

【図6】 実施例1~3に係る二次電池において、不純物であるチタン成分の濃度に対する自己放電率の変化を示す図である。

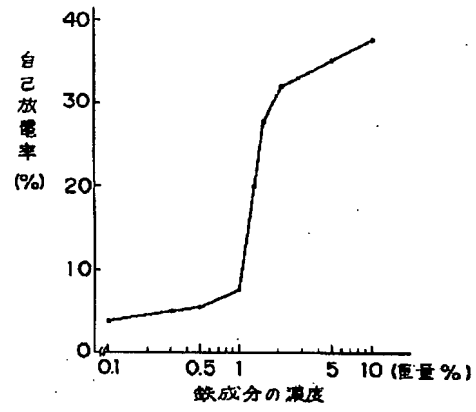
【符号の説明】

2 負極

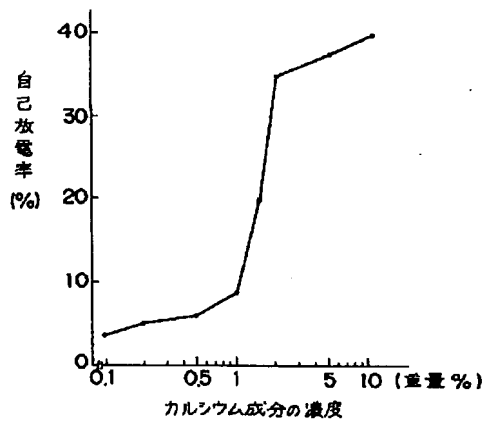
【図1】



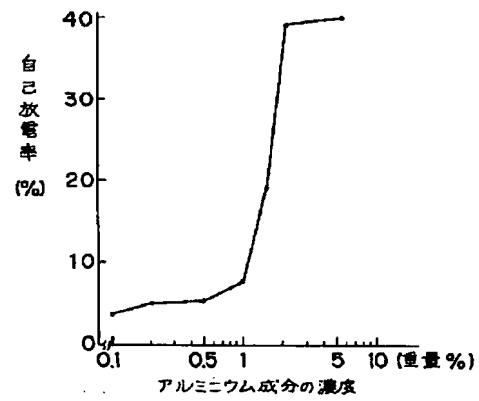
【図2】



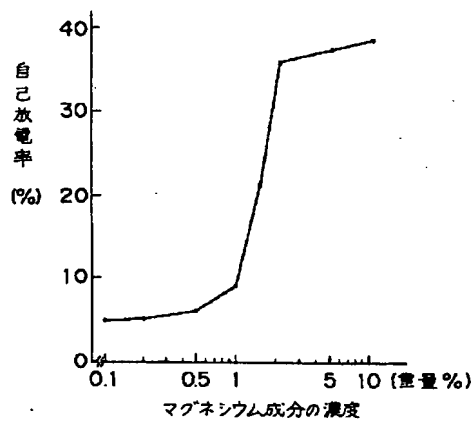
【図3】



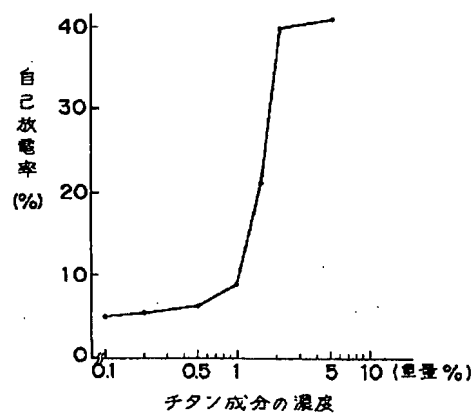
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 岡西 仁史
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA16 AC12A AC12B
AC27A AC27B AD23 AD25
BA02 BA43 BB03
5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AK03 AL06
AL07 AL08 AM03 AM05 AM07
BJ03 EJ04 EJ12 HJ01 HJ03
HJ13
5H050 AA07 AA08 AA09 BA17 CA08
CB07 CB08 CB09 EA10 EA24
HA01 HA03 HA13